

Molekül- und Kristallstruktur von 1,1'-Dimethylsilylentitanocendichlorid, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{TiCl}_2$ *

Molecular and Crystal Structure of 1,1'-Dimethylsilylene Titanocene Dichloride, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{TiCl}_2$

Hartmut Köpf und Joachim Pickardt*

Institut für Anorganische und Analytische Chemie,
Technische Universität Berlin, D-1000 Berlin 12

Herrn Prof. Dr.-Ing. B. Reuter zum 65. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **36b**, 1208–1210 (1981); eingegangen am 4. Mai 1981

[1]-Titanocenophane, 1,1'-Dimethylsilylene Titanocene Dichloride, Molecular Structure, X-ray

The molecular structure of the bridged [1]-titanocenophane 1,1'-dimethylsilylene titanocene dichloride, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{TiCl}_2$, has been investigated by an X-ray structure determination. Crystal data: monoclinic, space group $C2/c$, $Z = 4$, $a = 1332.9(3)$, $b = 988.7(3)$, $c = 1068.9(3)$ pm, $\beta = 113.43(2)^\circ$. The results are compared with the structural dimensions of similar compounds: 1,1'-methylene titanocene dichloride, $\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{TiCl}_2$, with the unbridged titanocene dichloride, $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ and the ethylene-bridged compound $(\text{CH}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{TiCl}_2$.

Bisher wurden nur wenige [1]-Titanocenophane beschrieben, nämlich das 1,1'-Methylen-titanocendichlorid, $\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{TiCl}_2$ (A) [1], das 1,1'-Dimethylsilylen-titanocendichlorid, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{TiCl}_2$ (B) und die entsprechende Germeylenverbindung [2]. Die Struktur von A wurde erst kürzlich durch eine Röntgenstrukturanalyse genau untersucht [3]; es zeigte sich, daß das methylenverbrückte Titanocenophan A eine stark gespannte Struktur besitzt. Diese Spannung äußert sich in einem C–C–C-Winkel am Methylenkohlenstoffatom von $97,5^\circ$ und einem Winkel von 65° zwischen den beiden Cyclopentadienyl-Ringebenen.

Uns interessierte nun, wie sich der Ersatz des Methylenkohlenstoffatoms durch ein größeres Atom, etwa Silicium, auswirkt. Wir haben deshalb eine Röntgenstrukturanalyse am 1-Sila-[1]-titanocenophan B durchgeführt.

Experimentelles und Strukturbestimmung

Die Darstellung der Verbindung wurde bereits an anderer Stelle beschrieben [4]. Die Kristalle sind monoklin, die Gitterkonstanten betragen $a = 1332,9(3)$, $b = 988,7(3)$, $c = 1068,9(3)$ pm, $\beta = 113,43(2)^\circ$; gemessene Dichte $1,55$ g/cm³. Die systematischen Auslöschungen der Röntgenreflexe hkl für $h + k = 2n + 1$ sowie $h0l$ für $l = 2n + 1$ stehen

mit den Raumgruppen Cc bzw. C2/c in Einklang. Intensitätsmessung: Syntex P21-Einkristalldiffraktometer, MoK α -Strahlung (Graphitmonochromator), ω -Scan-Methode, 1955 unabhängige Reflexe mit $2\theta \leq 60^\circ$; Lp-Korrektur und empirische Absorptionskorrektur (ψ -Scan, $\mu = 11,5$ cm⁻¹). 1743 Reflexe mit Intensitäten $I \geq 2\sigma(I)$ wurden für die Strukturbestimmung verwendet.

Da die E-Wert-Statistik keinen eindeutigen Schluß auf die Raumgruppe zuließ, die gemessene Dichte aber vier Formeleinheiten B in der Elementarzelle entsprach (berechnete Dichte für $Z = 4$: $1,57$ g/cm³), wurde die Struktur zunächst in der nichtzentrosymmetrischen Raumgruppe Cc gelöst und verfeinert. Die Lösung der Struktur erfolgte mit der Patterson-Methode; für die Rechnungen wurden die Programme des Syntex XTL-Strukturbestimmungspaketes verwendet. Die anisotrope Verfeinerung aller Nichtwasserstoffatome in der Raumgruppe Cc konvergierte bei einem R -Wert von 0,040. Es zeigte sich jedoch, daß die C–C-Abstände in den Cyclopentadienylringen Werte zwischen 126 und 150 pm aufwiesen; ferner schienen die beiden Cl-Positionen und die C-Positionen in den Ringen nicht unabhängig voneinander zu sein, sondern über eine zweizählige Achse parallel zu y miteinander verknüpft. Dies legte die Annahme nahe, daß die tatsächliche Raumgruppe die zentrosymmetrische Gruppe C2/c ist. Die anisotrope Verfeinerung in C2/c konvergierte ebenfalls bei einem R -Wert von 0,040, die Bindungslängen und -winkel der Cyclo-

* Sonderdruckanforderungen an Dr. J. Pickardt.
0340-5087/81/1000-1208/\$ 01.00/0

Tab. I. Lage- und Temperaturparameter der Atome. Der anisotrope Temperaturfaktor hat die Form $T = \exp[-1/4 (B_{11} h^2 a^{*2} + \dots + 2 B_{12} h k a^* b^* + \dots)]$.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₃
Ti	0	0,30931(6)	0,25000	2,51(2)	1,89(2)	1,78(2)	0	0,80(2)	0
Si	0	-0,02573(9)	0,25000	3,26(4)	1,98(4)	2,49(4)	0	1,47(3)	0
Cl	0,14313(5)	0,46947(7)	0,32521(7)	3,06(3)	3,69(3)	3,71(3)	-0,95(2)	1,05(2)	-0,56(2)
C(1)	-0,0033(2)	0,1089(2)	0,3716(3)	3,48(10)	2,13(8)	2,18(9)	0,15(7)	1,46(8)	0,30(7)
C(2)	-0,0975(3)	0,1869(3)	0,3562(4)	4,28(13)	2,87(10)	3,74(13)	0,32(9)	2,78(11)	0,38(9)
C(3)	-0,0633(3)	0,3054(3)	0,4356(3)	7,05(20)	2,84(12)	3,88(14)	0,75(12)	3,81(14)	0,34(10)
C(4)	0,0504(3)	0,3056(3)	0,4959(3)	7,57(2)	2,67(11)	2,12(10)	-0,29(12)	1,83(12)	-0,11(9)
C(5)	0,0884(3)	0,1862(3)	0,4546(3)	4,28(13)	2,76(10)	2,18(10)	0,07(9)	0,65(9)	0,30(9)
C(6)	-0,1292(3)	-0,1245(3)	0,1819(4)	4,84(15)	3,27(13)	3,84(14)	-1,39(11)	2,15(13)	-0,76(11)
H(2)*	-0,1818(26)	0,1651(36)	0,2957(36)	3,7(7)					
H(3)	-0,1257(33)	0,3723(45)	0,4327(49)	6,3(11)					
H(4)	0,0992(38)	0,3803(51)	0,5602(57)	7,7(13)					
H(5)	0,1657(27)	0,1623(30)	0,4820(35)	3,1(6)					
H(61)	-0,1688(80)	-0,1920(102)	0,1882(110)	10,2(34)					
H(62)	-0,1809(40)	-0,0875(58)	0,2245(62)	7,5(13)					
H(63)	-0,1647(47)	-0,1428(61)	0,0920(68)	9,0(17)					

* H(2) bezeichnet das H-Atom am Kohlenstoffatom C(2), H(61) das H-Atom 1 am Atom C(6) usw.

pentadienringe zeigen jedoch wesentlich sinnvollere Werte, so daß die Raumgruppe C2/c als wahrscheinlich angenommen werden darf.

Ergebnisse und Diskussion

Die Moleküle der Verbindung liegen in der Elementarzelle auf zweizähligen kristallographischen Achsen, das Titanatom und das Siliciumatom besetzen dabei spezielle Lagen (4e) 0, *y*, 1/4. Die Atomparameter sind in Tab. I zusammengestellt. Abb. 1 zeigt eine Darstellung des Moleküls (die Wasserstoff-

atome sind der besseren Übersichtlichkeit halber fortgelassen).

Der Titan-Chlor-Abstand beträgt 236,1 pm (vgl. Tab. II), dieser Wert entspricht sehr gut dem im Titanocendichlorid, (C₅H₅)₂TiCl₂ (C), gefundenen Abstand von 236,4 pm [5] und ist etwas länger als der in A gefundene Abstand von 234 pm. Der Winkel Cl-Ti-Cl' weist mit 95,8° einen Wert auf, der zwischen dem in A (97,1°) und dem in C (94,5°) liegt.

Der Abstand Titan-Ringcentroid („Cp“ in Tab. II) ist mit 207,8 pm nur geringfügig größer als die entsprechenden Abstände in A und C (205 bzw.

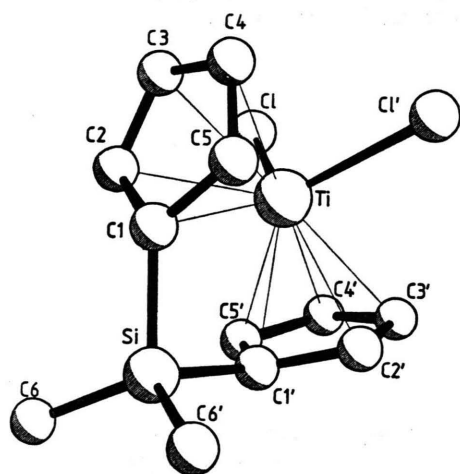


Abb. 1. Struktur des Moleküls (CH₃)₂Si(C₅H₄)₂TiCl₂. (Die H-Atome sind der Übersichtlichkeit halber nicht eingezeichnet.)

Tab. II. Bindungslängen und -winkel.

Atome	Abstand [pm]	Atome	Winkel [°]
Ti-Cl	236,1(1)	Cl-Ti-Cl'	95,8(1)
Ti-C(1)	238,0(2)	Cp-Ti-Cp'	128,9
Ti-C(2)	237,1(3)	C(1)-Si-C(1')	89,4(1)
Ti-C(3)	244,6(4)	C(1)-Si-C(6)	112,3(2)
Ti-C(4)	244,1(3)	Si-C(1)-C(2)	124,7(2)
Ti-C(5)	236,6(3)	Si-C(1)-C(5)	124,4(2)
Ti-Cp*	207,8	C(1)-C(2)-C(3)	108,8(3)
Si-C(1)	187,3(4)	C(2)-C(3)-C(4)	108,2(3)
Si-C(6)	185,7(4)	C(3)-C(4)-C(5)	108,1(3)
C(1)-C(2)	142,6(4)	C(4)-C(5)-C(1)	108,6(3)
C(2)-C(3)	141,1(4)	C(5)-C(1)-C(2)	106,3(3)
C(3)-C(4)	139,2(6)		
C(4)-C(5)	142,3(5)		
C(5)-C(1)	141,6(4)		
Mittel	141,4	Mittel	108,0

* Cp = Ringzentrum.

205,8 pm). Dagegen besteht bei den Winkeln Cp-Ti-Cp' ein deutlicher Unterschied in den drei Verbindungen: in der unverbrückten Verbindung C besitzt dieser Winkel erwartungsgemäß den größten Wert, 131°, in der siliciumverbrückten Verbindung B beträgt er 128,9° und nimmt in der methylenverbrückten Verbindung A, dem System mit der offenbar stärksten Spannung, den kleinsten Wert, 121°, an.

Die Titan-Ringkohlenstoff-Bindungslänge beträgt für das „Brückenkopf“-C-Atom C(1) 238,0 pm, für die am weitesten von diesen entfernten C-Atome C(3) und C(4) 244,4 pm (Mittelwert), für C(2) und C(5) dagegen 236,9 pm (Mittelwert). Die Cyclopentadienringe sind also nicht eben, sondern C(1) ist etwas aus der Ringebene fortgedrängt. Die Abweichungen von einer ebenen Anordnung sind allerdings gering, der maximale Abstand von der Ausgleichsebene durch die Atome C(1)-C(5) beträgt für diese Atome 2 pm. Für die Verbindung A ist die Verzerrung der Ringe etwas stärker, die Ti-C-Bindungslängen variieren dort zwischen 234 und 248 pm.

Der Winkel zwischen den Ebenennormalen beträgt 56°, er ist kleiner als der in A gefundene Wert von etwa 65°, jedoch immer noch deutlich größer als der in der unverbrückten Verbindung C gefundene Winkel von 49,5°.

Das Siliciumatom liegt um 51,5 pm außerhalb der Ausgleichsebene durch C(1)-C(5) (in Richtung auf das Titanatom), der Winkel zwischen der Ebene und der Bindung Si-C(1) beträgt etwa 16°. Der Winkel C(1)-Si-C(1') ist mit 89,4° kleiner als der

entsprechende Winkel am Methylenkohlenstoffatom in A, der einen Wert von 97,5° aufweist. Der Abstand der „Brückenkopf-C-Atome“, C(1)-C(1') ist mit 263,7 pm deutlich größer als der entsprechende Abstand in A (230 pm).

Der Ersatz der Methylengruppe in A durch die (CH₃)₂Si-Gruppe bewirkt, wie die Strukturanalyse von B zeigt, eine wesentliche Verminderung der Spannung des Systems, so daß die strukturellen Parameter in Richtung auf das unverbrückte Titanocendichlorid hin verändert werden.

Interessant ist an dieser Stelle ein Vergleich zwischen der Titelverbindung B und der ethylenverbrückten Verbindung (CH₂)₂(C₅H₄)₂TiCl₂ [3]; in letzterer sind die wesentlichen strukturellen Daten nahezu identisch mit denen von B: der Ti-Cp-Abstand (205 pm), der Winkel Cp-Ti-Cp' (128°), der Winkel Cl-Ti-Cl' (94,8°) und der Ebenennormalenwinkel (53°) sowie der Abstand C(1)-C(1') (268 pm) entsprechen nahezu denen in B. Die Ähnlichkeit in den beiden Strukturen kommt auch in den Kristalldaten deutlich zum Ausdruck: während die methylenverbrückte Verbindung A in einer völlig anderen Raumgruppe (triklin, P1) mit stark unterschiedlichen Gitterkonstanten kristallisiert, weisen B und die ethylenverbrückte Verbindung den gleichen Raumgruppentyp, C2/c, auf, und auch die Gitterkonstanten sind recht ähnlich; beide Moleküle weisen die gleiche Symmetrie, C₂, auf.

Der Technischen Universität Berlin und dem Fond der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Untersuchung.

- [1] T. J. Katz, N. Acton und G. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 2934 (1973).
 [2] H. Köpf und W. Kahl, *J. Organomet. Chem.* **64**, C 37 (1974).
 [3] J. A. Smith, J. von Seyerl, G. Huttner und H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **173**, 175 (1979).

- [4] P. Köpf-Maier, W. Kahl, N. Klouras, G. Hermann und H. Köpf, *Europ. J. Med. Chem.*, im Druck.
 [5] A. Clearfield, D. K. Warner, C. H. Saldarriaga-Molina, R. Ropal und I. Bernal, *Can. J. Chem.* **53**, 1622 (1975).